



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08G 77/28, 77/392, H01B 1/12 H01M 8/02, 2/16	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/10528 (43) Date de publication internationale: 25 juin 1992 (25.06.92)
---	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00974

(22) Date de dépôt international: 5 décembre 1991 (05.12.91)

(30) Données relatives à la priorité:
90/15219 5 décembre 1990 (05.12.90) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): POINSIGNON, Christiane [FR/FR]; 34, avenue Jean-Perrot, F-38100 Grenoble (FR). SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; "Le Chaboud", 781, chemin de Chartreuse, F-38330 Saint-Ismier (FR). DENOYELLE, Alain [FR/FR]; 80, avenue Jean-Perrot, F-38100 Grenoble (FR). ARMAND, Michel [FR/FR]; "Les Corjons", F-38410 Saint-Martin-d'Uriage (FR).

(74) Mandataire: TONNELIER, Jean-Claude; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SULPHONATED POLYORGANOSILOXANE-BASED MEMBRANES, THEIR PREPARATION AND USE THEREOF AS SOLID ION CONDUCTORS

(54) Titre: MEMBRANES A BASE DE POLYORGANOSILOXANES SULFONES, LEUR PREPARATION ET LEUR APPLICATION COMME CONDUCTEURS IONIQUES SOLIDES

(57) Abstract

A polyorganosiloxane-based membrane comprising sulphobenzyl siloxane units and optionally siloxane units having a cross-linking substituent or precursor of a cross-linking grouping, and/or siloxane units having one or two substituents modifying the mechanical properties. The preparation of the membrane and its use, particularly as a solid ion conductor or as an ion exchange resin, are also described.

(57) Abrégé

Membrane à base de polyorganosiloxane comportant des motifs sulfobenzyl siloxane et éventuellement des motifs siloxane portant un substituant réticulant ou précurseur d'un groupement réticulant, et/ou des motifs siloxane portant un ou deux substituants modificateurs des propriétés mécaniques; sa préparation; et son application notamment comme conducteur ionique solide ou comme résine échangeuse d'ions.

Membranes à base de polyorganosiloxanes sulfonés, leur préparation et leur application comme conducteurs ioniques solides.

La présente invention a pour objet de nouvelles membranes à base de polyorganosiloxanes sulfonés, leur préparation et leur application comme conducteurs ioniques solides.

On sait que les matériaux conducteurs ioniques solides présentent un grand intérêt dans la réalisation d'accumulateurs et de piles électriques, de jauges d'activité spécifique, de supercondensateurs, de capteurs, de systèmes électrochromes et de membranes échangeuses d'ions. Ils permettent en particulier la réalisation de systèmes électrochimiques entièrement solides.

Les matériaux (polyorganosiloxanes) constituant la membrane de l'invention sont obtenus par le procédé classique sol-gel, c'est-à-dire par hydrolyse d'alkoxysilanes convenablement substitués puis polycondensation. Ce sont des produits amorphes, et leur procédé de préparation permet aisément la réalisation de couches minces. Ils ne possèdent pas les inconvénients observés avec les produits cristallins ou vitrocéramiques utilisés jusqu'à présent comme conducteurs ioniques solides, à savoir : anomalies de dilatation gênantes pour certaines utilisations, et structure hétérogène caractérisée notamment par des joints de grains qui affectent les propriétés électriques et mécaniques et qui diminuent la durée de vie des systèmes dans lesquels ils sont utilisés.

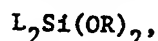
Les polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention sont caractérisés par la présence de motifs benzyl sulfonique qui permet de leur conférer, à l'état hydraté, des propriétés de conductivité importantes, supérieures à celle du Nafion. Par l'adjonction de motifs siloxane convenables, il est possible de rendre les produits finals insolubles et/ou de leur conférer des propriétés mécaniques appropriées (par exemple plasticité) et/ou de les réticuler, ce qui permet notamment la réalisation de membranes cohérentes, souples ou rigides.

On sait que les polyorganosiloxanes sont des polymères organo-minéraux obtenus au départ de dérivés organosiliciés (c'est-à-dire ayant au moins une liaison silicium-carbone) contenant des groupements alkoxy-silane. leur obtention par le procédé sol-gel est bien connue. Il s'agit d'un procédé basé sur une transition liquide-solide (passage d'une

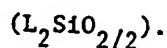
FEUILLE DE REMPLACEMENT

On voit que les polycondensats obtenus à partir de trialkoxysilanes peuvent être considérés comme constitués de motifs répondant à la formule brute $(L-SiO_{3/2})$.

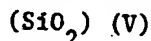
Il est bien entendu possible de mélanger aux trialkoxysilanes de départ des dialkoxysilanes de formule schématique :



dont l'hydrolyse puis la condensation avec d'autres motifs silanol permet la propagation de la réaction de polycondensation en fournissant des motifs de formule brute :



De façon analogue, la présence dans le produit de départ de motifs tétraalkoxysilane $Si(OAlk)_4$ permet après hydrolyse la propagation de la réaction de polycondensation, conduit à la présence dans le polymère tridimensionnel final de motifs de formule brute (V) :



Par l'addition de motifs siloxane convenables, on peut modifier les propriétés du polymère final.

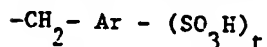
Sur la réalisation de polyorganosiloxanes, et sur l'addition de divers motifs siloxanes destinés à modifier les propriétés, notamment mécaniques, du polyorganosiloxane final, il existe une littérature abondante. On peut citer par exemple les demandes de brevet FR-2 413 400; 2 413 415, FR-2 413 416 ; le brevet US 4 374 696 ; et la demande de brevet PCT-WO 88/00215.

La présente invention a donc pour objet une membrane, ayant notamment des propriétés de conducteur ionique, constituée en un matériau à base d'un polyorganosiloxane contenant au moins 10 %, en motifs, de motifs de formule brute (I) :



dans laquelle :

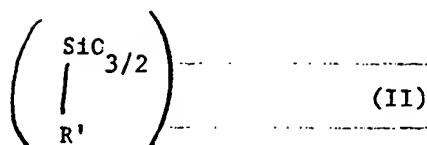
R, lié au silicium par une liaison silicium-carbone, représente



Ar est un groupement phénylène éventuellement substitué,

et t représente le taux de sulfonation des groupements Ar qui peuvent varier de 0,1 à 2,

ledit polyorganosiloxane étant éventuellement présent sous forme hydratée.

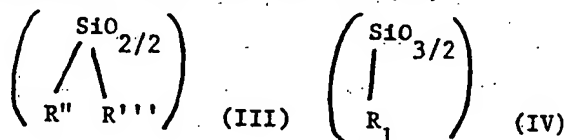


dans laquelle R' représente - H, ou bien R', lié au silicium par une liaison silicium-carbone, est un groupement organique monovalent facilitant la réticulation ou bien R' est un groupement divalent réticulant dont la liaison pendante est une liaison carbone-silicium, reliant entre eux deux motifs du polyorganosiloxane.

Généralement, les motifs de formule II, III, IV et/ou V représentent moins de 70 % et en particulier moins de 50 % de l'ensemble des motifs du polyorganosiloxane.

Lorsque R' est un groupement monovalent, il s'agit notamment d'un groupement alcényle à double liaison terminale ayant de 2 à 6 atomes de carbone tel qu'un groupement vinyle ou allyle. Lorsque R' est un groupement divalent, il s'agit par exemple d'un groupement alcénylène ayant de 4 à 12 et en particulier 4 à 6 atomes de carbone, ou un groupement $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$.

L'invention a également pour objet une membrane à base d'un polyorganosiloxane, tel que défini précédemment, qui comporte en outre des motifs de formule (III) et/ou de formule (IV)



dans laquelle R₁, R'' et R''' représentent indépendamment des groupements organiques, liés au silicium par une liaison silicium-carbone, qui sont capables de modifier les propriétés mécaniques dudit polyorganosiloxane (par exemple, acquisition de la plasticité favorisant la mise en forme). Les groupements R₁, R'' et R''' représentent par exemple des groupements aryle, et en particulier phényle, éventuellement substitués, ou des groupements alkyle ayant par exemple 1 à 18 atomes de carbone. Les groupements aryle (en particulier phényle), peuvent être substitués notamment par un ou plusieurs halogènes (fluor ou chlore).

L'invention a notamment pour objet des membranes à base de polyorganosiloxanes constitués uniquement de motifs de formule (I). Ces produits sont solubles dans l'eau.

Les polyorganosiloxanes obtenus selon le procédé qui sera décrit ci-après contiennent de l'eau de solvatation (généralement au moins 3

présence d'acide hexachloroplatinique comme catalyseur. Le diène est ajouté au mélange réactionnel en quantité molaire sensiblement égale à la moitié de la quantité molaire du composé $\text{Si}(\text{OAlk})_3\text{R}_3$ (avec $\text{R}_3 = \text{H}$). La réaction de réticulation est alors effectuée par exemple sous l'action d'une source de rayonnement ultraviolet.

Dans des modes de réalisation particuliers, le procédé de l'invention peut encore présenter les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- la réaction d'hydrolyse et de polycondensation consiste à ajouter au produit de départ ou au mélange de produits de départ une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser les groupements alkoxysilane des produits de départ en groupements silanols correspondants, puis à chauffer le mélange réactionnel jusqu'à poids constant, à une température pouvant aller de 40 à 70°C ;

- la réaction d'hydrolyse est effectuée de préférence en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique), l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc ;

- le groupement Alk est un groupement méthyle, éthyle ou isopropyle ;

- la réaction de sulfonation est effectuée à l'aide d'un acide halogénosulfonique, en particulier de l'acide chlorosulfonique. Cette réaction de sulfonation est connue en soi.

Elle peut être effectuée soit préalablement sur le benzyl trialkoxysilane soit sur le produit final. Dans le premier cas, la fonction acide sulfonique doit alors être bloquée temporairement, par exemple sous forme du sulfonate de pyridinium correspondant. La fonction acide sulfonique peut être ensuite libérée par addition d'HCl à la fin du procédé d'hydrolyse-polycondensation.

Lorsqu'un groupement réticulant du type alcényle est présent, la réticulation peut être effectuée sur le matériau obtenu, et mis sous forme du produit final désiré, par chauffage final, par exemple à une température de 80 - 120°C. Lorsque le produit de départ contient des produits de formule $\text{Si}(\text{OAlk})_3\text{R}_3$ (avec $\text{R}_3 = \text{H}$), la réticulation est effectuée avec un diène tel que le divinylbenzène, en présence d'acide hexachloroplatinique, comme indiqué ci-dessus. Bien entendu, on met le matériau sous la forme désirée avant d'initier la réaction d'hydrosilylation par l'action du rayonnement ultraviolet. Le produit est réticulé dans ce cas par la formation de ponts

polyorganosiloxanes ayant les propriétés de plasticité requises peuvent être mises en forme par pressage à chaud.

L'invention concerne également tout dispositif fondé sur l'emploi d'un conducteur ionique (protonique) solide entre deux électrodes, dans lequel ledit conducteur ionique solide est une membrane telle que définie précédemment. Ces dispositifs sont notamment des piles à combustibles, et des dispositifs "tout solide" tels que les piles à longue durée de vie, les capteurs, les systèmes de modulation de la lumière (appelés aussi électrochromes), les supercondensateurs, etc ...

Le principe de ces divers dispositifs est connu en soi. Des exemples de telles utilisations sont donnés ci-après dans la partie expérimentale. Comme indiqué ci-dessus, la membrane de l'invention doit être à l'état hydraté lors du fonctionnement du dispositif où elle est introduite. Dans le cas où la membrane est utilisée dans une pile à combustible, il est préférable bien entendu d'employer une membrane réticulée, insoluble dans l'eau, car le fonctionnement d'une telle pile produit de l'eau.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

Acide polybenzylsiloxane sulfonique (PBSS)

Le produit de départ est le benzyltriéthoxysilane (TEBS) commercialisé par Petrarch Systems.

On dissout 15 g de TEBS dans 375 ml de méthanol. On ajoute 3,2 cm³ d'eau et quinze gouttes d'acide triflique concentré.

On agite pendant 30 min à température ambiante.

On transfère alors la solution dans une boîte de Petri en polycarbonate, que l'on place dans une étuve à 75°C pendant 2 semaines.

On obtient le polybenzylsiloxane (PBS).

Le spectre infrarouge est en accord avec la structure indiquée.

On obtient des résultats analogues en remplaçant l'acide triflique par l'acide sulfurique.

Masse moléculaire :

FEUILLE DE REMPLACEMENT

-11-

1730 cm^{-1} caractérise le proton hydraté et l'eau de solvatation entourant les groupements sulfoniques.

Température de transition vitreuse : par calorimétrie différentielle à balayage, on détermine une température de transition vitreuse (T_g) de $-70 \pm 20^\circ\text{C}$ pour le PBSS ($+30 \pm 5^\circ\text{C}$ pour le PBS).

Analyse thermogravimétrique :

Les mesures effectuées montrent une dégradation des groupements organiques à partir de 300°C .

La déshydratation mesurée entre 50 et 200°C est de 15% . Elle correspond au départ d'environ 3 molécules d'eau par groupement sulfonique.

Capacité d'échange :

Pour mesurer la capacité d'échange, on dose les fonctions sulfoniques par une solution d'hydroxyde de sodium, le titrage étant suivi au pH-mètre. La capacité d'échange mesurée est d'environ $3,8\text{ moles H}^+/\text{kg}$.

Conductivité :

Elle est mesurée à température ambiante par spectroscopie d'impédance sur des films de dimensions connues.

Les valeurs de conductivité trouvées varient de $2 \cdot 10^{-3}$ à $7 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La dispersion des valeurs provient essentiellement des différences d'hydratation des échantillons. On observe une diminution de la conductivité quand l'échantillon est légèrement chauffé. Cette diminution de la conductivité est due à la déshydratation : les sites sulfoniques sont moins solvatés, et il en résulte une diminution de la mobilité du proton.

EXEMPLE 2

Acide poly p-fluorobenzylsiloxane sulfonique

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, en remplaçant le TEBS par le parafluorobenzyltriéthoxysilane.

Le parafluorobenzyltriéthoxysilane est obtenu par synthèse à l'aide d'un dérivé organo-magnésien. Pour cela, le chlorure de parafluorobenzyle (produit commercialisé par JANSEN) est mis en solution à 17% en volume dans l'éther éthylique. On opère sous atmosphère d'argon. La

FEUILLE DE REMPLACEMENT

-13-

La sulfonation est effectuée comme à l'exemple 1 mais, pour éviter la sulfonation des groupements vinyle, on opère à basse température. Deux essais ont été réalisés, l'un à -9°C , l'autre à -20°C , pendant une demi-heure. Le matériau obtenu est lavé successivement avec du tétrachlorure de carbone, ou du dichlorométhane et de l'eau, dans lesquels il est insoluble.

On peut améliorer le rendement de la sulfonation en opérant à -20°C pendant un temps plus long.

On obtient ainsi un co-polycondensat appelé par convention poly (acide benzyl sulfonique siloxane-co-vinyl siloxane) (en abrégé PBVS₂S) comportant, en motifs, 5/6 de motifs benzylsiloxane sulfonés et 1/6 de motifs vinylsiloxane. Cette nomenclature conventionnelle signifie que les groupements benzylsulfonique et vinyle sont liés à des atomes de silicium différents.

Le produit obtenu est insoluble dans l'eau, même à chaud. Comme dans le cas du PBSS de l'exemple 1, sa couleur varie avec son degré d'hydratation.

Le produit se présente sous la forme d'une poudre amorphe, ce qui a été vérifié par diffraction des rayons X.

La réticulation (par les groupements vinyle) s'effectue principalement par chauffage, par exemple à 100°C . On peut donc avantageusement effectuer cette réticulation, après mise en forme finale du matériau obtenu, par chauffage à cette température.

Capacité d'échange :

Pour l'échantillon sulfoné à -9°C , la capacité d'échange est de 4,1 moles H^{+}/kg . Le taux pratique de sulfonation est 0,96.

Le taux pratique de sulfonation est défini comme le rapport entre le nombre de groupes benzyle sulfonés et le nombre total de groupes benzyle.

L'échantillon sulfoné à -20°C pendant une demi-heure a une capacité d'échange de 1,7 moles H^{+}/kg et un taux pratique de sulfonation de 0,31.

L'échantillon sulfoné à -20°C pendant un temps de 1 heure a une capacité d'échange de 2,9 moles H^{+}/kg et un taux de sulfonation de 0,53.

Conductivité :

FEUILLE DE REMPLACEMENT

Ces produits sont obtenus respectivement par hydrolyse et polycondensation du TEBS et du diphenyldiéthoxysilane (PES) dans le premier cas, et du TEBS, du TMVS et du PES dans le second cas.

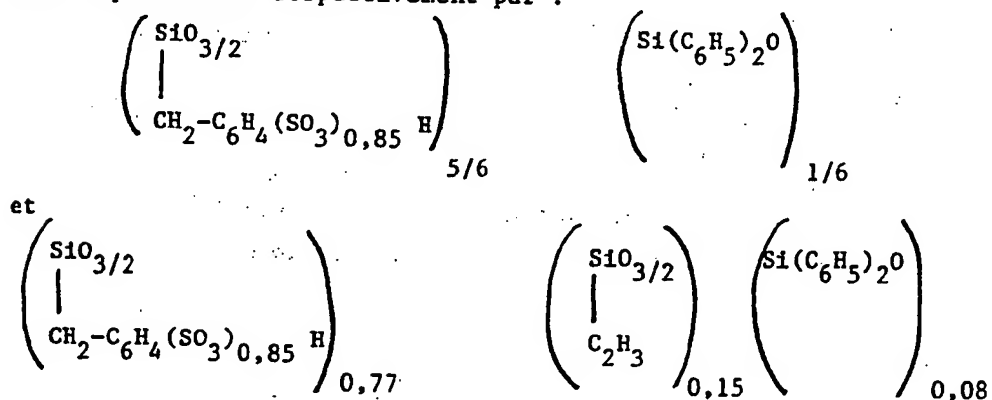
Les essais ont été effectués, l'un avec 5/6 de TEBS et 1/6 de PES (en moles) pour aboutir au poly(benzylsiloxane-co-diphényl siloxane), l'autre avec 0,77 TEBS, 0,15 TMVS et 0,08 PES pour former le poly(benzylsiloxane-co-diphénylsiloxane-co-vinylsiloxane), cette dernière nomenclature conventionnelle signifiant que les groupements benzyle, allyle et diphényle sont donc rattachés à un atome de silicium différent. Après une semaine à l'étuve à 75°C, les produits obtenus, solubles dans le tétrachlorure de carbone, ont un spectre infrarouge très voisin de celui du produit correspondant obtenu à l'exemple 3.

Les deux échantillons sont ensuite sulfonés à 20°C pendant 45 min pour le premier, et pendant 90 min pour le second.

La quantité d'acide chlorosulfonique introduite est calculée pour sulfoner 85 % des cycles benzyle.

Les produits obtenus sont des poudres dont les grains gonflent dans l'eau jusqu'à former un gel visqueux.

Les formules brutes des motifs du polycondensat obtenu peuvent être représentées respectivement par :

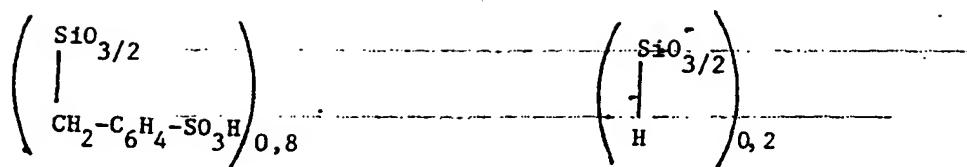


Le produit (PBPVS₃S) a été caractérisé de la façon suivante, en opérant sur un échantillon lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché dans une étuve à 40°C.

Mise en forme et tenue mécanique

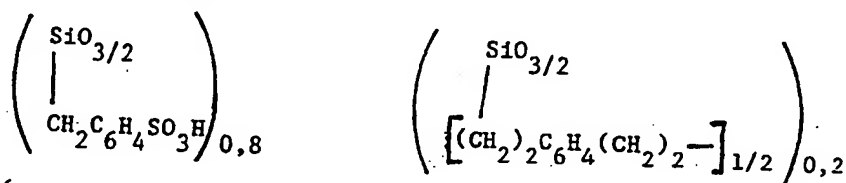
Par pressage à chaud (80°C) dans un moule à pastiller, on a réalisé une membrane. Cette membrane est translucide et a une bonne tenue mécanique, même après réhydratation.

FEUILLE DE REMPLACEMENT



Le polycondensat sulfoné est dissous dans le dichlorométhane et on ajoute sous agitation 0,1 mole de divinylbenzène, ainsi que de l'acide hexachloroplatinique ($2 \cdot 10^{-5}$ mole, dissous dans l'isopropanol). On évapore les solvants jusqu'à obtention d'un produit visqueux que l'on met sous forme de film par coulée. Le produit est alors réticulé par passage sous une rampe U.V.

Le produit obtenu est constitué de motifs de formule brute



EXEMPLE 6

Une des applications des membranes de l'invention est la réalisation de piles de longue durée à électrolyte solide. Il s'agit en particulier de piles dans lesquelles les réactions d'électrode sont, à l'une des électrodes, l'oxydation de l'hydrogène en ions H^+ (la source d'hydrogène étant par exemple un métal hydruré, ou un couple métal/hydrate), et, à l'autre électrode, la réduction de l'ion H^+ par un électron, et l'intercalation de l'hydrogène formé dans un matériau tel que le dioxyde de manganèse, l'oxyde de plomb PbO_2 ou l'oxyde de vanadium V_2O_5 .

Un exemple de réalisation avec un couple métal/hydrate salin, est donné ci-après :

UTILISATION DU PBSS COMME ELECTROLYTE SOLIDE DANS

UNE PILE

Zn, (ZnSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$), (Na_3PO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$) / PBSS / MnO_2 , PBSS, noir d'acétylène

Ici, la solubilité du PBSS dans l'eau procure une grande facilité de mise en forme. En tenant compte de la masse volumique du PBSS, des dimensions du moule et de l'épaisseur de la pastille désirée, on dissout une masse précise de PBSS dans de l'eau distillée. La solution est dégazée afin d'éviter la formation de bulles pendant le séchage, puis versée dans un

FEUILLE DE REMPLACEMENT

favoriser la pénétration du PBSS dans les pores du graphite. Les électrodes sont ensuite séchées à 40°C.

L'électrolyte est une pastille de PBSS de 150 µm d'épaisseur.

Le supercondensateur est monté en déposant une goutte d'une solution concentrée de PBSS sur la face de l'électrode en contact avec l'électrolyte, pour obtenir une bonne interface. Le dispositif est placé dans un boîtier type "pile bouton" étanchéifié par un joint de silicone pour empêcher sa déshydratation.

Ce supercondensateur présente une capacité de 1F pour une tension de 1,2V.

EXEMPLE 8

Dispositif électrochrome

On connaît le principe des systèmes électrochromes utilisant le changement de coloration d'un matériau, lors de son changement de degré d'oxydation, en particulier des conducteurs mixtes (conducteurs ioniques et électroniques) ayant des propriétés d'électrochromisme, c'est-à-dire capable de donner lieu à un changement de coloration, réversible, induit par l'insertion d'ions sous l'influence d'un courant électrique (voir par exemple A. DONNADIEU, Materials Science and Engineering, B3 (1989), pp 185-195.

L'invention concerne un tel système électrochrome, constitué par exemple par deux électrodes ayant des propriétés de conducteur mixte entourant une membrane d'électrolyte solide conducteur protonique, dans lequel au moins une des deux électrodes a des propriétés d'électrochromisme mettant en oeuvre l'ion H⁺, caractérisé par le fait que la membrane est telle que définie dans la présente demande.

Parmi les matériaux doués d'électrochromisme, on citera par exemple WO₃, MoO₃, Nb₂O₅, V₂O₅, TiO₂, etc ...

On a préparé une cellule électrochrome selon le schéma suivant :

ITO/WO₃/Electrolyte solide/IrO₂/ITO.

L'ITO (Indium Tin Oxide) est un oxyde d'indium et d'étain, qui est un conducteur électronique transparent. Les électrodes ITO permettent d'appliquer une tension électrique au dispositif.

WO₃ est le matériau électrochrome. La réaction (réversible) d'électrode est la suivante :

FEUILLE DE REMPLACEMENT

atmosphères, soit 5.10^5 Pa environ.

On a réalisé par exemple la pile suivante

Les électrodes (Prototech) sont constituées de platine finement divisé déposé sur graphite. La face destinée à être en contact avec la membrane est imprégnée de polymère de l'exemple 5 par "dip coating" de façon à améliorer le contact physique et électrique entre l'électrode et la membrane.

La membrane est constituée du matériau de l'exemple 5. Il s'agit d'une membrane ayant une épaisseur de 125 μm , qui a subi quatre traitements de lavage à l'eau chaude (80°C) ayant chacun une durée d'une heure, afin d'éliminer d'éventuelles impuretés hydrosolubles.

La membrane est enserrée entre les deux électrodes, le tout étant disposé dans un conteneur approprié, avec des moyens d'alimentation des compartiments d'électrodes respectivement en hydrogène et oxygène humidifiés et sous pression (3.10^5 Pa)

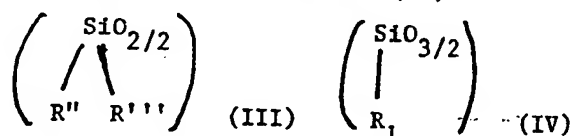
On a obtenu une densité de courant de 300 mA/cm^2 sous une tension de 0,7V.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

7. Membrane selon la revendication 4, caractérisée par le fait que R' est un groupement alcénylène ayant de 4 à 12 atomes de carbone.

8. Membrane selon la revendication 4, caractérisée par le fait que R' est un groupement $-(CH_2)_2 - C_6H_4 - (CH_2)_2 -$.

9. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane comporte en outre des motifs de formule (III) et/ou de formule (IV) :



dans laquelle R_1 , R'' et R''' représentent indépendamment des groupements organiques, liés au silicium par une liaison silicium-carbone, qui sont capables de modifier les propriétés mécaniques dudit polyorganosiloxane.

10. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane contient jusqu'à 10 % en motifs, de motifs III et/ou IV.

11. Membrane selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que R_1 , R'' et R''' représentent indépendamment des groupements aryle éventuellement substitués, ou des groupements alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

12. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R_1 , R'' et R''' représentent chacun un groupement phényle éventuellement substitué.

13. Membrane selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que lesdits groupements aryle ou phényle sont substitués par un ou plusieurs halogènes tels que le fluor ou le chlore.

14. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane est constitué de motifs de formule (I).

15. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane est à l'état hydraté.

16. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane contient en outre des motifs de formule V



V

FEUILLE DE REMPLACEMENT

réactionnel jusqu'à poids constant, à une température pouvant aller de 40 à 70°C.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé par le fait que le groupement Alk est un groupement méthyle, éthyle ou isopropyle.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé par le fait que la réaction de sulfonation est effectuée à l'aide d'un acide halogénosulfonique.

25. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que la réaction de sulfonation est effectuée à l'aide de l'acide chlorosulfonique.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisé par le fait que l'on effectue la réticulation soit par chauffage final d'un produit obtenu contenant des motifs $\text{Si}(\text{OAlk})_3\text{R}_3$, R_3 étant un groupement alcényle à double liaison terminale, soit par hydrosilylation d'un produit obtenu contenant des motifs $\text{Si}(\text{OAlk})_3\text{H}$, en présence d'un agent réticulant diénique.

27. Membrane à base de polyorganosiloxane, pouvant être obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 20 à 26.

28. Utilisation d'une membrane telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19 et 27, comme conducteur ionique solide ou comme résine échangeuse d'ions.

29. Utilisation selon la revendication 28, comme électrolyte solide pour accumulateurs, piles, piles à combustible, capteurs, dispositifs électrochromiques ou supercondensateurs.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

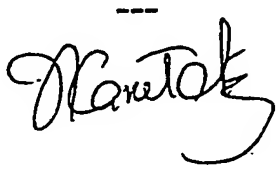
**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100974
SA - 54776**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 27/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1451726	06-10-76	DE-A- 2357184	22-05-75
		BE-A- 822175	14-05-75
		CH-A- 592698	15-11-77
		FR-A, B 2251594	13-06-75
		JP-A- 50080400	30-06-75
		NL-A- 7411688	21-05-75
		SE-A- 7414129	20-05-75
		US-A- 4017528	12-04-77
FR-A-2413416	27-07-79	DE-A- 2758415	12-07-79
		GB-A, B 2015549	12-09-79
		US-A- 4238590	09-12-80
EP-A-0098946	25-01-84	DE-A- 3226093	19-01-84
		JP-C- 1528595	30-10-89
		JP-A- 59020325	02-02-84
		JP-B- 62033249	20-07-87
		US-A- 4552700	12-11-85

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	EP, A, 0 098 946 (DEGUSSA AKTIEN GESELLSCHAFT) 25 Janvier 1984 voir revendications 1,2,5,14 	1